

CORROSÃO E CONSERVAÇÃO DE ESTÁTUAS DE LIGA DE COBRE

I. Rute Fontinha⁽¹⁾, M. Manuela Salta^{(1)(*)}

RESUMO

As esculturas de exterior em liga de cobre, sem a aplicação de medidas de protecção, podem mostrar aceleração da degradação devido à corrosão, agravada pelo aumento da poluição atmosférica associado ao desenvolvimento industrial e social do último século. Da corrosão resulta a alteração cromática da superfície das estátuas, com a formação de patinas de cor verde e preta, cujas características definem níveis de risco de degradação e, conseqüentemente, o tipo de intervenção a que a escultura deverá ser submetida para a sua conservação. Neste artigo abordam-se os processos de corrosão mais comuns em estátuas de ligas de cobre expostas no exterior e descreve-se a formação, composição e estrutura das patinas resultantes dessa corrosão. Referem-se ainda alguns aspectos sobre a conservação deste tipo de obras de arte.

Palavras chave: *corrosão atmosférica, estátuas, ligas de cobre, patinas, conservação.*

CORROSION AND CONSERVATION OF COPPER ALLOY STATUES

ABSTRACT

Copper alloy sculptures subjected to the atmospheric exposure without appropriate corrosion protective measures show accelerated degradation due to corrosion, enhanced by the rise in atmospheric pollution resulting from industrial and social development of the last century. Corrosion causes chromatic changes on surface with formation of black and green patinas, whose characteristics define levels of risk of degradation, therefore the type of conservation needed for its preservation. In this paper the atmospheric corrosion process of copper alloy statues is focused, describing patinas formation, constitution and structure. Additionally, some aspects related with conservation of this type of monument are referred.

Keywords: *atmospheric corrosion, copper alloy, sculptures, patinas, conservation.*

1 – INTRODUÇÃO

As ligas de cobre, principalmente os bronzes (liga de cobre e estanho) e os latões (liga de cobre e zinco), têm sido usadas desde a antiguidade no fabrico de esculturas e de

⁽¹⁾Laboratório Nacional de Engenharia Civil,
Avenida do Brasil, 101, 1700-066 Lisboa

^(*) A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: msalta@lnec.pt

outros elementos arquitectónicos, devido à sua boa resistência à corrosão. Apesar disso, a exposição no exterior de esculturas de liga de cobre, sem adequadas medidas de protecção contra a corrosão, conduz progressivamente à sua degradação, a qual, apesar de ocorrer numa forma lenta e atingir apenas uma camada muito superficial do metal, pode conduzir a significativas alterações de cor, forma e textura das esculturas, produzindo variações essenciais na percepção das suas formas, destruindo progressivamente a expressão artística atribuída pelo seu escultor. Adicionalmente, o aumento da poluição atmosférica, associada ao desenvolvimento industrial e social do último século, veio acelerar os problemas de corrosão nas esculturas e outros monumentos metálicos de liga de cobre.

Considerando que a estas obras de arte estão normalmente associados valores históricos e culturais das sociedades, urge preservá-los para que perdurem ao longo das gerações. O primeiro sinal visível da ocorrência de processos de corrosão mais acelerada nas esculturas em ligas de cobre é a alteração cromática do seu aspecto superficial em resultado da formação de patinas (camadas de produtos de corrosão) de cor verde e preta. Esta alteração cromática, além de introduzir distorções na plástica da escultura, produzindo efeitos de luz e sombra esteticamente indesejáveis, está associada a diferentes níveis de risco de degradação. É necessário proceder a um estudo detalhado do estado de corrosão da estátua de modo a conhecer a natureza e a intensidade da degradação existente e, com base nestes elementos, definir qual o tipo de intervenção a que a escultura deverá ser submetida, de modo a assegurar a sua conservação.

Neste artigo abordam-se os processos de corrosão mais comuns que se podem observar em estátuas de ligas de cobre expostas no exterior e descreve-se a formação, composição e estrutura das patinas resultantes dessa corrosão, ilustrando-os com exemplos retirados de estátuas das cidades de Lisboa e do Porto com tempos de exposição no exterior que vão desde os 30 aos 220 anos que foram estudadas pelo

Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC). Referem-se também alguns aspectos críticos da conservação deste tipo de monumentos.

2- CORROSÃO DE ESTÁTUAS DE LIGAS DE COBRE

A principal causa da degradação dos monumentos em ligas de cobre localizados no exterior é a corrosão. Para que este processo ocorra é necessário a formação de uma película de água sobre o metal (como a que resulta da condensação de humidade ou da ocorrência de chuva). Esta película conterá várias espécies dissolvidas (sais, aniões, catiões), dependendo do tipo de poluentes gasosos existentes e do tipo de partículas em suspensão na atmosfera. Assim, a ocorrência e intensidade da corrosão vai depender não só da natureza da liga (composição, microestrutura, rugosidade), como também da agressividade atmosférica, para a qual contribuem factores climáticos, a concentração e o tipo de elementos poluentes gasosos atmosféricos e o teor e a composição das partículas em suspensão na atmosfera. Estes factores determinam o tipo e a extensão dos produtos de corrosão formados, os quais por sua vez influenciam a velocidade a que se processa a corrosão ao longo do tempo. Se estes produtos originarem a formação de camadas contínuas de compostos estáveis e aderentes, estas conferem protecção à liga, reduzindo a velocidade da corrosão ao longo do tempo [1-2].

No caso das ligas de cobre, o seu bom desempenho que em geral se verifica em exposição atmosférica, resulta da capacidade destas ligas ao se corroerem, formarem à sua superfície uma camada de produtos de corrosão (*patina*) protectores constituída por óxidos de cobre e em alguns casos carbonatos básicos. Contudo, em ambientes urbanos ou industriais, e nos ambientes marítimos, formam-se também outros compostos como sulfatos e cloretos de cobre, mais solúveis e menos aderentes, que são menos protectores da corrosão ou até podendo ser promotores da sua aceleração [1-2].

Uma outra causa frequente de degradação das estátuas metálicas deve-se ainda à existência, nalguns casos, de contacto entre metais diferentes, podendo ocorrer corrosão galvânica do metal *menos nobre*. Isto acontece frequentemente quando o aço é usado em elementos de reforço estrutural das estátuas de bronze, ou na ligação interior das diferentes chapas que constituem a estátua ou ainda como pequenos artefactos de adorno, sendo por vezes necessário recorrer à substituição destes elementos por se encontrarem em estado de corrosão avançado, dado que o ferro é menos nobre que o cobre e, portanto, corroer-se-á preferencialmente. Os fenómenos de corrosão galvânica também podem ocorrer em estátuas revestidas com uma película de ouro, quando esta película se começa a deteriorar, e neste caso, como o cobre é menos nobre que o ouro, é ele que sofre corrosão acelerada [3].

Devido à corrosão ou em consequência de deficiências no projecto e/ou na construção das estátuas podem ainda surgir fenómenos de fadiga do material, acelerados ou não pela corrosão atmosférica da liga, que irão ocasionar danos de natureza estrutural que podem colocar em risco a estátua mesmo que esta não se apresente muito corroída.

2.1 – Formação e estrutura das patinas.

A alteração da superfície inicialmente brilhante das ligas de cobre quando expostas à atmosfera começa por um rápido escurecimento com a formação de uma camada de óxidos de cobre de tom castanho avermelhado, que ao longo do tempo se irá tornando gradualmente mais escura até atingir a cor preta, devido à acumulação dos óxidos e à deposição de sujidade e poeiras em suspensão na atmosfera. Esta patina é muito homogénea e aderente, tem características protectoras e manter-se-á durante muitos anos se o ambiente não for poluído.

Ao fim de algum tempo a superfície das esculturas em ligas de cobre, expostas em atmosferas húmidas poluídas (onde estão presentes agentes agressivos atmosféricos, como os gases poluentes do tipo SO_x (atmosferas urbanas e industriais) e os iões cloreto (nas atmosferas marítimas)), sofrerá alterações em resultado da reacção dos compostos existentes na patina com estes agentes agressivos, em que se formam principalmente sulfatos e/ou cloretos de cobre, dando origem ao aparecimento de patinas de cor verde nas zonas da escultura onde é mais fácil o acesso dos agentes agressivos. No complexo processo de formação das patinas está, em geral, envolvida a perda global de *apenas* algumas dezenas de micrómetros de metal em cada 100 anos de exposição. Embora estes valores pareçam pouco significativos para a perda de resistência do metal, podem significar uma elevada perda dos traços artísticos numa escultura. De um modo geral, as patinas são inicialmente constituídas por uma camada fina de óxidos castanho-avermelhados e evoluem para uma mistura de patinas pretas e verdes com tendência para uma progressiva expansão desta última, sendo a área coberta com patina verde tanto maior quanto mais antiga for a escultura e/ou mais poluída for a atmosfera. Nenhuma das fases é reversível, nem o metal perdido na formação das patinas pode ser repostado. Na mesma escultura, é possível a ocorrência das diferentes fases em superfícies com diferentes tipos de exposição. As várias fases do desenvolvimento das patinas naturais das ligas de cobre em ambiente atmosférico podem ser esquematizadas de acordo com a Fig.1. O maior perigo de perda de metal ocorre com o aparecimento das patinas verdes (fases ③ a ⑤, Fig.1).

No caso extremo de um ambiente marítimo de elevada salinidade a formação de patina verde pode dar-se de uma forma generalizada desde o início da exposição.

Em geral, quanto menor for o tempo de exposição, maior será a área coberta com patina preta em relação à área coberta com patina verde e ambas as patinas serão mais finas e aderentes. Quanto mais antiga for a estátua e mais poluído o ambiente, mais

extensas serão as zonas cobertas com patina verde, que será também mais espessa e menos aderente, principalmente quando se localiza nas superfícies verticais.

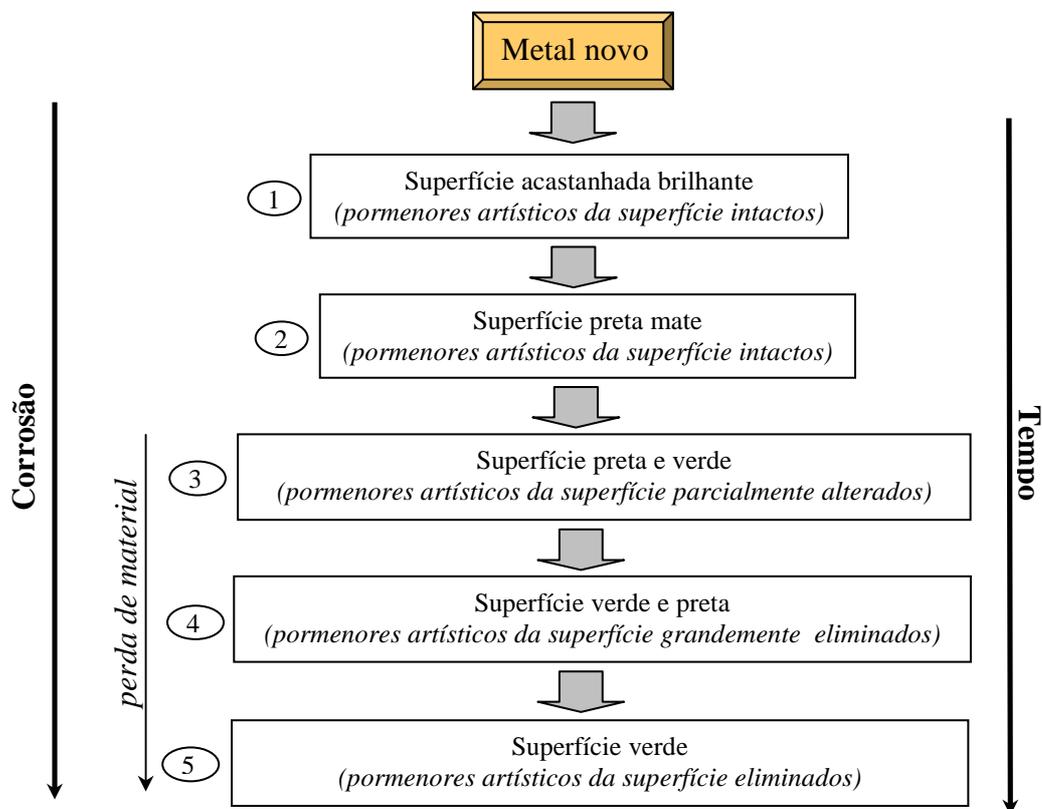


Fig.1 – Fases do desenvolvimento das patinas naturais nas ligas de cobre em ambientes urbanos (Adaptado de [4]).



Fig.2 – Superfície acastanhada brilhante. (Fase ①-②, Fig.1)[4].



b)



c)

a)

Fig.3 – a) Superfícies pretas e verdes. (Fase ③, Fig.1). [5] b), c) Pormenores de uma superfície verde. (Fase ④-⑤. Fig.1)

As **patinas pretas**, apresentam por vezes um tom mais acastanhado e outras um tom ligeiramente esverdeado. São constituídas principalmente por cuprite (óxido de cobre), produtos de deposição externa e podem ainda conter alguns cloretos básicos de cobre. Frequentemente observa-se a presença de uma subcamada alaranjada, essencialmente de cuprite (Fig.4), que é protectora da corrosão. A cor escura da camada exterior é devida à deposição e acumulação de partículas de sujidade sobre a cuprite, e o tom esverdeado resulta da mistura desta com os cloretos. Este tipo de patina é geralmente lisa, fina e

aderente. Nas zonas onde existe a corrosão da liga é muito reduzida, pelo que nestas zonas a superfície estará mais próxima do original.

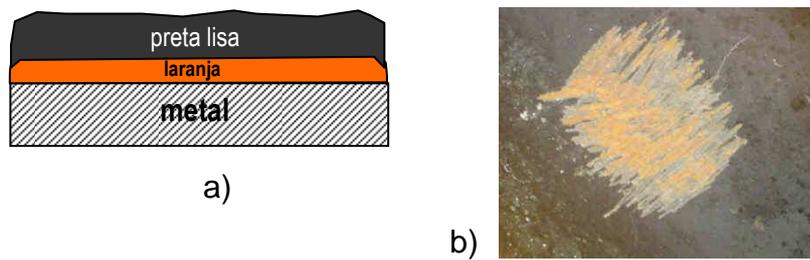


Fig. 4 - Patina preta lisa com subcamada laranja. a) Corte esquemático; b) Aspecto visual da patina preta e subcamada alaranjada

Se a formação das patinas pretas ocorre naturalmente e de forma generalizada nas ligas de cobre expostas à atmosfera, já a formação das patinas verdes iniciar-se-á nas zonas onde a água, nomeadamente da chuva, contendo os agentes agressivos (ex: aniões sulfato) dissolvidos, condensa, goteja ou escorre. É comum observar-se nas superfícies verticais cobertas com patina preta, a formação de patina verde ao longo das linhas de escoamento de água (Fig.s 3 e 5).

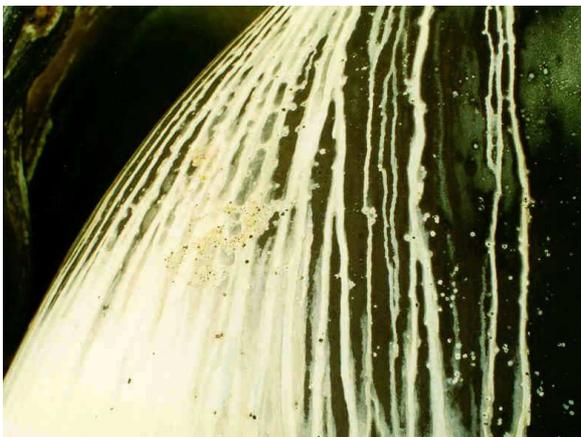


Fig. 5 – Formação de “escorrimentos” verdes sobre a patina preta.

Para tal contribui a orientação, o grau de exposição e a textura da superfície da escultura. No caso da estátua apresentada na Fig.6, por exemplo, verifica-se que as patinas verdes se localizam preferencialmente nas zonas da escultura mais expostas à chuva e ao vento, principalmente superfícies horizontais e superfícies inclinadas cuja

orientação (face aos ventos dominantes) facilita o impacto da chuva e a deposição de poluentes e de partículas em suspensão na atmosfera (Fig.6a), enquanto que as patinas pretas se localizam preferencialmente nas zonas mais abrigadas das chuvas, como recantos e superfícies cobertas, e também nas superfícies verticais do lado contrário aos dos ventos dominantes (Fig.6b).

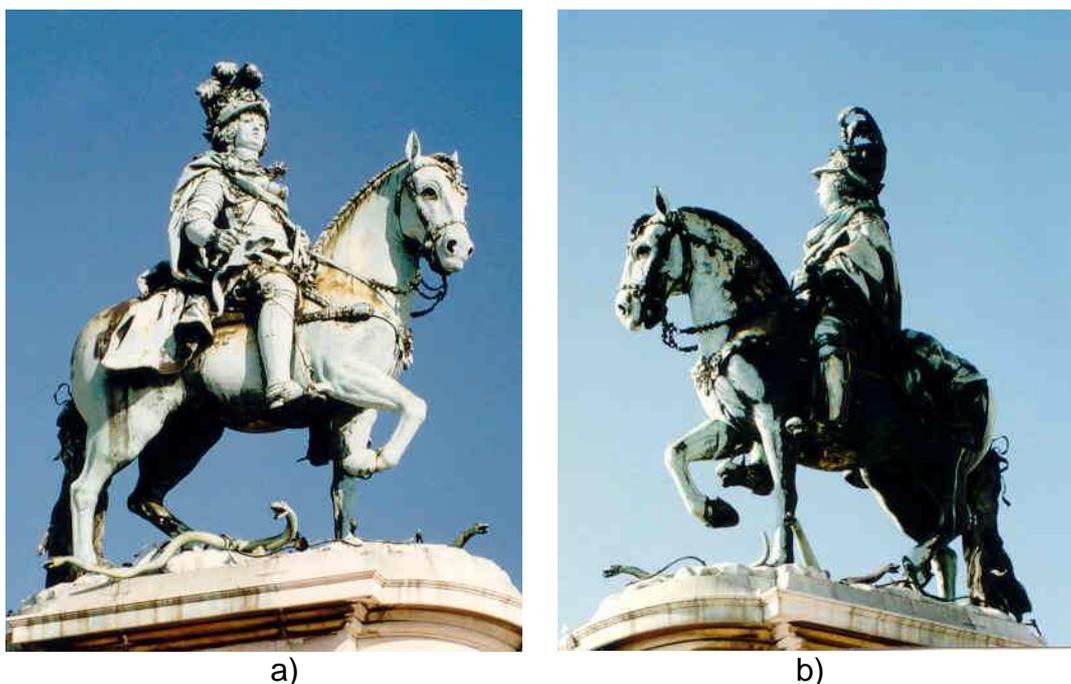


Fig. 6 – Estátua D. José I (1755) [6]. a) lado Sul/Oeste (ventos dominantes). b) lado Norte/Este.

As **patinas verdes**, têm geralmente um tom verde claro amarelado ou um tom verde azulado (Fig.3, 6). Correspondem às zonas da estátua onde a superfície da liga se apresenta mais atacada e irregular. Por vezes existe uma subcamada laranja, mas é frequente encontrar-se apenas a camada verde (Fig.7a), que em ambiente urbano é geralmente constituída por brocantite (sulfato básico de cobre), podendo conter outros compostos, nomeadamente nas superfícies verticais orientadas na direcção dos ventos dominantes. Nestas superfícies o ataque da liga não é tão intenso e pode ainda subsistir uma camada fina de patina preta/castanho ou de produtos laranja, o que indica a

transformação progressiva dos óxidos em *brochantite* por acção do SO_2 . Esta patina é relativamente lisa, dura e aderente. Contudo, nas *estátuas mais antigas*, em algumas superfícies verticais, a patina verde apresenta-se muito espessa e macia, com zonas de desagregação, sendo facilmente removida por raspagem. Nestas zonas a patina tem um tom verde claro e contém inúmeros pontos pretos. Os pontos pretos são “ilhas” remanescentes de uma patina preta previamente existente que, por condições particulares da liga, adquiriram um carácter catódico em relação às zonas circundantes que sofreram corrosão preferencial. Sob a patina verde, ocorreu um desgaste profundo da liga, mais acentuado do que nas zonas onde se manteve a patina preta, que é fina e aderente (Fig. 7b) e c)).

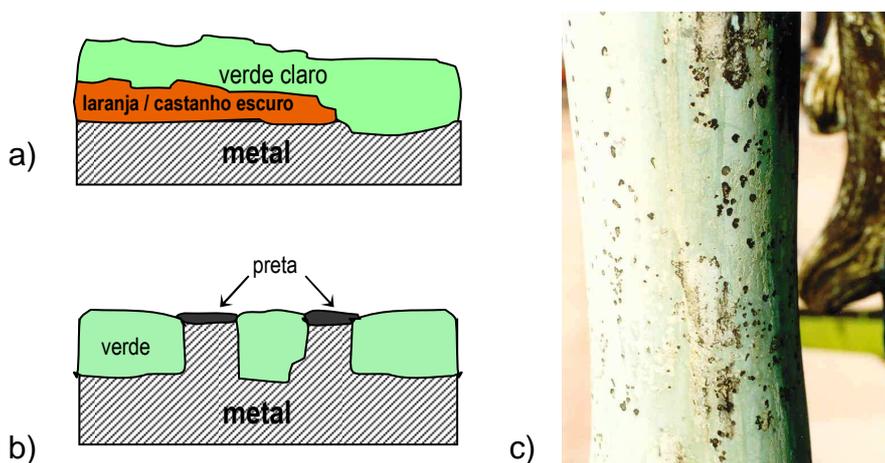


Fig. 7 – Patinas verdes. a) Patina verde claro contínua – corte esquemático. b) c) Patina verde com pontos pretos – b) corte esquemático; c) aspecto visual

Segundo um mecanismo proposto em [1,3], a propagação das patinas verdes dá-se do seguinte modo: formam-se inúmeras células de corrosão localizada, actuando as zonas da liga cobertas com patina verde como ânodos, enquanto a patina preta confere um carácter catódico à liga subjacente. Estabelecem-se células de concentração diferencial - as zonas verdes têm maior concentração de agentes agressivos que as zonas pretas - e a corrosão prossegue para fora dos limites das zonas verdes, com a

formação destas patinas também nas zonas de transição. Com o tempo, nas zonas mais expostas, dá-se a expansão da patina verde, ficando apenas pequenas zonas catódicas remanescentes da patina preta, inseridas numa ampla área anódica de patina verde (Fig.8). A corrosão dá-se quase exclusivamente nas zonas de patina verde.

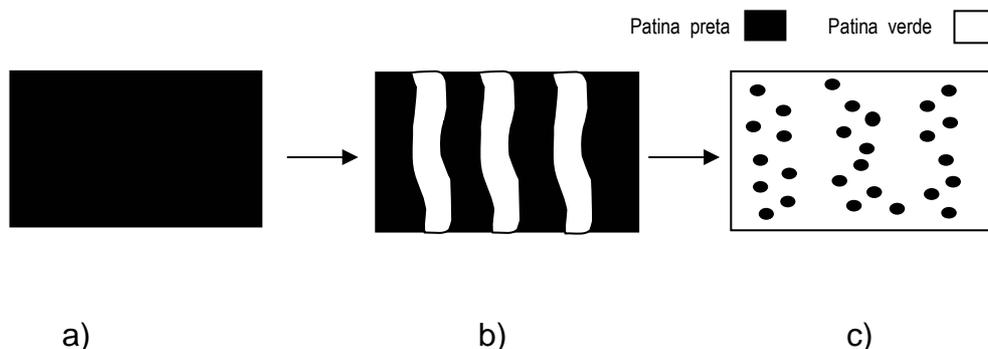


Fig.8 - a) Zona coberta com patina preta. b) Formação das zonas anódicas (patina verde) e catódicas (patina preta) numa área onde há zonas de escoamento de água. c) Expansão das zonas anódicas [3].

As patinas formadas em *ambientes marítimos (ou com forte influência marítima)* contêm um elevado teor de cloretos de cobre na sua composição e são mais porosas[4]. As patinas pretas adquirem um tom esverdeado, sendo menor a distinção entre as diferentes zonas cobertas pelos dois tipos de patina (Fig.9).



Fig.9 – Estátua D. João VI (1966) [7].
Patinas formadas em ambiente marítimo em que não se observam patinas pretas

Em algumas zonas de difícil acesso das chuvas, onde ocorre a deposição e acumulação de partículas arrastadas pelos ventos, principalmente em atmosferas contaminadas com cloretos, podem encontrar-se películas rugosas de produtos acinzentados, sob as quais existe uma camada fina de cor verde. A camada cinzenta pode ser macia e pulverulenta, ou pode destacar-se em placas, contendo normalmente quartzo, por vezes partículas calcárias ou outros produtos resultantes de deposição externa. No interior observam-se produtos de cor verde-vivo, geralmente constituídos por vários tipos de cloretos de cobre (e eventualmente, sulfatos básicos de cobre), existindo ataque localizado da liga na forma de picadas (Fig.10). Por vezes observa-se também uma camada mais interior, junto da liga, de cor alaranjada ou castanha de cuprite.

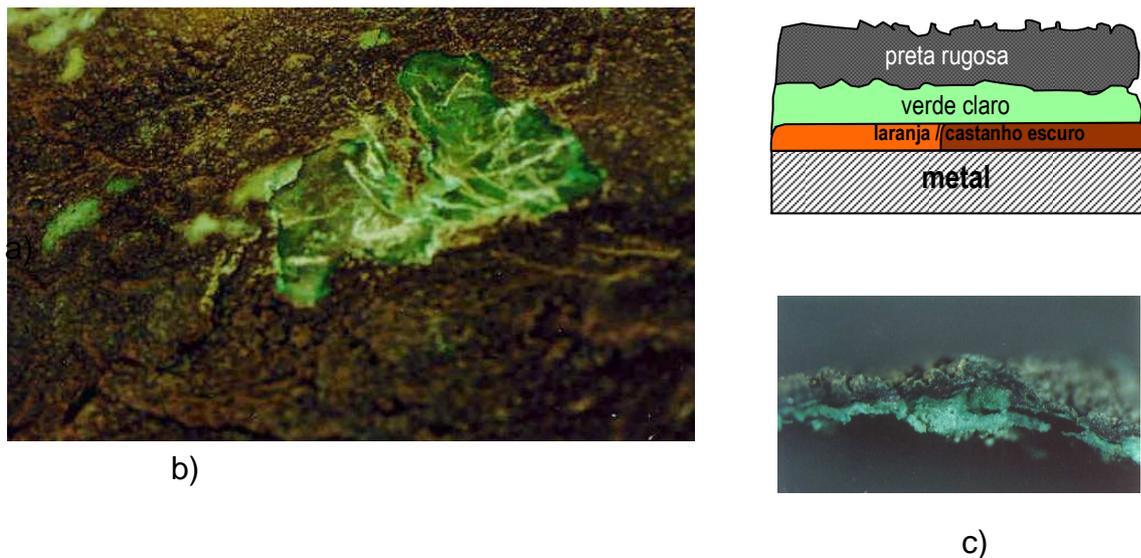


Fig. 10 - Patina cinzenta rugosa com interior verde-vivo. a) Corte esquemático geral. b) Aspecto visual do destacamento em placas. c) Pormenor da secção transversal de uma das placas.

Nas superfícies das estátuas de ligas de cobre, expostas à atmosfera, desenvolvem-se também outros fenómenos de corrosão localizada em consequência de heterogeneidades existentes na superfície metálica ou de condições especiais de

exposição. É o caso da formação de manchas verdes em zonas com “remendos” na liga ou nas soldaduras (Fig. 11). Nestas últimas podem surgir manchas de outras cores resultantes da corrosão de outros metais como o chumbo, usado para preenchimento de defeitos ou de juntas na superfície metálica. A formação de manchas ferruginosas poderá indicar a corrosão de elementos em ferro que possam existir no interior da estátua. Menos frequentemente, pode ainda ocorrer a formação de sobrecamadas nas estátuas, resultantes da deposição externa de poeiras ou outras partículas sólidas em suspensão na atmosfera, como por exemplo: partículas ferrosas, que dão origem à formação de sobrecamadas castanho-ferruginosas (Fig. 11), estas nomeadamente em zonas próximas de catenárias.

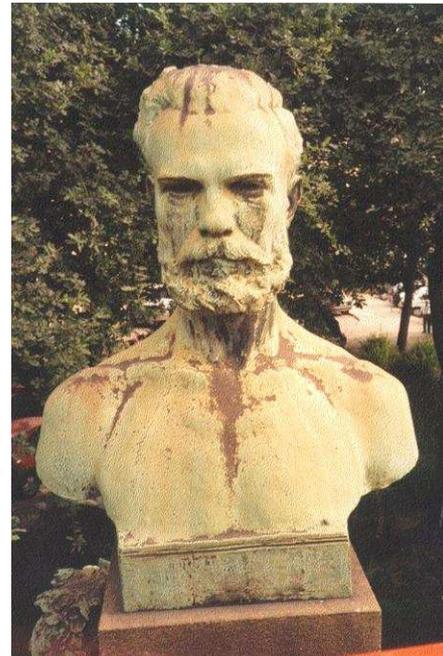


Fig. 11 – Películas ferruginosas sobre a superfície das estátuas [4,8].

2.2 - Composição química das patinas

Quanto à composição química dos produtos que constituem as patinas das estátuas verifica-se que, de um modo geral, existe uma relação entre o tipo de compostos

predominantes e a cor/aspecto da patina, assim como com a idade da escultura e a sua localização.

As patinas acastanhadas ou pretas são maioritariamente constituídas pelo óxido de cobre (Cu_2O) *cuprite*, composto estável e aderente que confere uma boa protecção ao metal subjacente, justificando por isso, o melhor estado de conservação em que se encontra, na maioria dos casos, a liga nas zonas cobertas com este tipo de patinas.

As patinas verdes formadas em ambiente urbano, de um modo geral, são constituídas por sulfatos básicos de cobre, principalmente *brocantite* $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. Em ambientes mais poluídos pode existir também *antlerite* $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ e *calcantite* $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Os sulfatos básicos *brocantite* e *antlerite* são compostos medianamente estáveis e aderentes conferindo assim algum carácter protector a estas patinas, acção protectora que será mais eficaz se ainda existir a subcamada de *cuprite*. A presença de *calcantite*, composto muito solúvel, conduz à degradação acelerada da liga.

Em ambientes contaminados com cloretos, ocorre mais frequentemente a formação de cloretos básicos de cobre, como o cloreto básico hidratado $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e *atacamite* $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, dispersos nas patinas verdes e pretas. Os cloretos básicos misturados com os outros compostos estáveis destas patinas não representam grande risco de degradação da liga. No entanto, em situações localizadas em que ocorre a formação de cloretos não básicos como é o caso do cloreto de cobre *nantoquite* CuCl , que é muito solúvel, existe normalmente corrosão activa da liga nesses pontos e conseqüentemente um elevado risco de destruição acelerada do metal.

As patinas que cobrem as ligas de cobre podem ainda conter na sua composição outros produtos como os sulfuretos, os nitratos e os compostos orgânicos de cobre, assim como produtos resultantes da corrosão dos outros elementos da liga, como sejam os óxidos e os hidróxidos de estanho, de zinco ou de chumbo. Para além de compostos resultantes da corrosão do cobre e dos outros elementos da liga, é comum encontrarem-

se quer nas patinas verdes, quer nas patinas pretas, mas principalmente nestas últimas por serem menos solúveis, outros produtos resultantes de deposição externa.

O tipo de produtos que pode ser encontrado nas patinas formadas nas estátuas em ligas de cobre é assim muito diversificado, dependendo de vários factores (tipo de liga, clima, idade da estátua, tratamentos de superfície, etc.), existindo na literatura específica listagens mais ou menos exaustivas destes produtos [2,10-13].

No Quadro I apresenta-se, de uma forma resumida, o tipo de patinas observados e os seus principais constituintes que foram detectados nas análises efectuadas no âmbito dos diagnósticos realizados em diversas estátuas portuguesas estudadas pelo LNEC [4-9]. Todas se localizavam em ambientes urbanos com alguma contaminação marítima, mas uma delas estava particularmente sujeita à influência marítima.

A corrosão atmosférica foi a principal causa da degradação destes monumentos de ligas de cobre localizados no exterior, levando à sua corrosão generalizada com a formação de patinas pretas e verdes amplamente descritas. A presença de patinas de cor verde, distribuídas de forma generalizada ou pontualmente em locais abrigados, indicia a ocorrência de fenómenos de corrosão mais acelerada e a eventual necessidade de efectuar trabalhos de conservação. As patinas, como se verificou *in situ*, podem ter uma estrutura complexa e composição variada, cujo conhecimento é determinante para avaliar o grau de risco de corrosão existente na estátua, pelo que a conservação das esculturas deve ser feita após realização do **diagnóstico** do seu **estado de corrosão**. Referem-se a seguir de uma forma muito sucinta alguns aspectos sobre a conservação de estátuas ou de outros objectos de arte em ligas de cobre.

Quadro I – Tipos de patinas mais comuns e respectiva composição, observadas em várias estátuas de ligas de cobre (bronzes e latões) em Portugal [4-9]

Tipo de patina	Ambiente		Compostos identificados por XRD	Observações
	Urbano Urbano-marítim.	Mar. - urbano		
Patina verde <ul style="list-style-type: none"> • verde claro • com pontos pretos • verde acastanhado • nas uniões • escorrimentos verdes 	<ul style="list-style-type: none"> × × × × 	<ul style="list-style-type: none"> × 	<i>Brochantite</i> $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ^{**a} <i>Cuprite</i> Cu_2O $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ * $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{**b} <i>Atacamite</i> $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ <i>Quartzo</i> SiO_2 <i>Nantoquite</i> CuCl ^{***} , Cu_xS_y ^{***} , SnO_2 ^{***}	^{**a} predominante (excepto no amb. Mar.-urbano) [*] apenas na mais antiga (>200 anos) ^{**b} predominante no amb. mar.-urbano. ^{***} em pequenas quantidades
Patina preta <ul style="list-style-type: none"> • preto • preto esverdeado • castanho escuro 	<ul style="list-style-type: none"> × × × 	<ul style="list-style-type: none"> × × 	<i>Cuprite</i> Cu_2O ^{**} $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ <i>Atacamite</i> $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ <i>Quartzo</i> SiO_2 <i>Nantoquite</i> CuCl ^{***} , SnO_2 ^{***} <i>Feldspatos</i> *, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ *	^{**} predominante [*] apenas na mais antiga (>200 anos) ^{***} em pequenas quantidades
Manchas verdes (distribuição aleatória)	<ul style="list-style-type: none"> × 	<ul style="list-style-type: none"> × 	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{**} <i>Atacamite</i> $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ <i>Cuprite</i> Cu_2O <i>Quartzo</i> SiO_2 <i>Antlerite</i> $\text{Cu}_3\text{SO}_3(\text{OH})_4$ *, CuS *	^{**} predominante [*] apenas numa estátua
Cinzeno esverdeado rugoso com o interior verde-vivo	<ul style="list-style-type: none"> × 	<ul style="list-style-type: none"> × 	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{**} <i>Atacamite</i> $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ <i>Nantoquite</i> CuCl <i>Cuprite</i> Cu_2O , <i>Quartzo</i> SiO_2 <i>Gesso</i> $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ *	^{**} predominante [*] apenas numa estátua
<i>Subcamada alaranjada</i>	<ul style="list-style-type: none"> × 	<ul style="list-style-type: none"> × 	Principalmente Cu_2O	Pode existir sob as patinas pretas e verdes
<i>Pontos esbranquiçados</i>	<ul style="list-style-type: none"> × 	<ul style="list-style-type: none"> × 	Produtos de cobre e produtos de chumbo (ex.: PbCO_3)	Nas uniões entre as chapas e em “remendos” da liga.
<i>Manchas ferruginosas</i>	<ul style="list-style-type: none"> × 	<ul style="list-style-type: none"> × 	Produtos de cobre, produtos de ferro, compostos mistos (ex.: $\text{Pb}(\text{Fe}, \text{Cu})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})$)	Indicam a possível presença de uma armadura interna em ferro ou resultam de deposição externa.

3 – CONSERVAÇÃO DE ESTÁTUAS DE LIGAS DE COBRE

A conservação de uma estátua deve ser antecedida do diagnóstico do estado de corrosão efectuado por um especialista na matéria, de modo a avaliar o grau de protecção das patinas existentes, identificar zonas de corrosão activa, juntas danificadas ou as eventuais alterações da estabilidade estrutural do monumento que conduzam a deterioração acelerada da estátua. Com base nestes elementos é estabelecida a metodologia a adoptar na conservação da escultura em causa.

Verifica-se frequentemente que a maior parte das estátuas em ligas de cobre, principalmente aquelas que se encontram em ambientes urbanos com pouca contaminação industrial ou marítima, apesar de apresentarem grandes alterações do seu aspecto cromático superficial (patinas verdes e pretas) não estão muito corroídas, não requerendo por isso trabalhos de conservação/restauro profundos. No entanto, devido a diversos factores, podem surgir situações de adiantado estado de degradação que, mesmo que sejam apenas localizadas, devem ser controladas logo que detectadas.

Uma metodologia geral para a conservação das estátuas antigas em bronze envolve normalmente três fases:

Limpeza – destinada à reposição do aspecto estético da escultura, à eliminação de compostos corrosivos e nalguns casos, à restituição do aspecto original da superfície. Pode ser realizada a vários níveis, dependendo da corrosão e do aspecto final pretendido, desde a simples lavagem para remoção de poeiras e desengorduramento até à utilização de abrasivos ou produtos químicos para remoção das patinas.

Reparação – destinada a repor zonas do metal ou do reforço estrutural, que desapareceram por corrosão ou a repor o aspecto das patinas (repatinação) e a corrigir zonas com deficiente drenagem.

Protecção – destinada a reduzir os fenómenos de corrosão na escultura, com aplicação de revestimentos transparentes, existindo uma grande variedade de produtos (ceras naturais e sintéticas, lacas de resinas sintéticas, silanos e siloxanos, etc.) e/ou inibidores de corrosão, sendo actualmente o benzotriazol (BTA) o mais aplicado.

Ao efectuar a conservação das esculturas deve ter-se em conta que as acções de limpeza e de restauro devem ser mínimas e que na protecção devem ser utilizados produtos com características adequadas à aplicação em esculturas. Os produtos de corrosão que constituem as patinas apenas devem ser removidos se o diagnóstico da corrosão e a avaliação estética o indicar como necessário, e neste caso apenas o suficiente para se atingir o resultado pretendido. A repatinação efectuada por cima da camada de produtos de corrosão tem mostrado bons resultados e interfere muito pouco com o metal subjacente. A limpeza e a repatinação devem sempre ser efectuadas por profissionais especializados nesta área da conservação. A aplicação de produtos de protecção contra a corrosão (ceras, lacas e vernizes) deve ter em conta a sua durabilidade, reversibilidade e a necessidade de manutenção.

É necessário não esquecer que todos os materiais necessitam de manutenção e muito mais se a eles estão associados valores artísticos e históricos. Esta manutenção pode significar simplesmente a sua lavagem regular com água destilada, detergente neutro e escovas macias, sem jactos de alta pressão. Não devem ser usados detergentes cáusticos ou contendo abrasivos e os solventes orgânicos só devem ser usados quando absolutamente necessário (por ex.: para a remoção de graffiti). Convém ainda referir que a existência de planos de manutenção periódica das esculturas expostas no exterior, baseados em lavagens regulares com água, eventualmente seguido da aplicação de uma cera, constitui uma opção normalmente eficaz e económica de conservação destas

esculturas. Esta metodologia tem sido usada em alguns países e poderá ser uma boa opção para monumentos com fácil acessibilidade.

Além dos métodos de conservação aqui abordados, nalguns países, particularmente do norte da Europa é frequentemente adoptada a protecção das estátuas durante o período de inverno com coberturas, que as protegem da acção da chuva e das neves [14]. Noutros casos (Alemanha e Itália), envolvendo estátuas ou outros objectos de arte com grande valor histórico têm também sido adoptados métodos de protecção mais radicais que consistem na transferência da estátua original para museus e a colocação de uma cópia, também em bronze ao qual foi aplicada uma protecção, no mesmo local no exterior (ex.: os painéis de bronze da Porta do Paraíso do Baptistério em Florença) [15].

Cada monumento é um caso, tem de ser observado e efectuado o diagnóstico da corrosão, e só depois seleccionado o tratamento de conservação a aplicar, que dependerá do estado específico de corrosão e dos objectivos definidos para o aspecto visual final que o monumento em causa deve apresentar.

Referências

- [1] Pühringer, J.; Johnson, B., (Performance of Utility Bronzes in Public - from Information Processing to a Variant of Preservation Strategy), *in* Wiener Berichte Über Naturwissenschaft in Der Kunst, Doppelband 4/5 1987/88, Wien, , 64 (1988).
- [2] Strandberg, H., (Perspectives on Bronze Sculpture Conservation – Modeling Copper and Bronze Corrosion), Doctoral dissertation in Environmental Science, Göteborg University (1997).
- [3] Leoni, M., (Elementi di Metallurgia Applicata al Restauro delle Opere d'Arte), Opus Libri, Firenze (1984).
- [4] Fontinha, I. R.; Salta, M., (Diagnóstico da corrosão na Estátua de D. Pedro IV no Porto), Relatório LNEC, N°302/96-NQ/DMC, LNEC, Lisboa (1996).

- [5] Salta, M.; Fontinha, I. R., (Diagnóstico da Corrosão nas Estátuas Metálicas do Monumento ao Duque de Saldanha em Lisboa), Relatório LNEC, N°309/98-NQ, Lisboa (1998).
- [6] Salta, M.; Fontinha, I. R., (Diagnóstico da Estátua de D. José I em Lisboa), Relatório LNEC, N° 313/98 -NQ, Lisboa (1998).
- [7] Fontinha, I. R.; Salta, M., (Diagnóstico da corrosão na Estátua de D. João VI no Porto), Relatório LNEC, N°303/96-NQ/DMC, LNEC, Lisboa (1996).
- [8] Fontinha, I. R.; Salta, M., (Diagnóstico da corrosão no Monumento a Júlio Dinis no Porto), Relatório LNEC, N°304/96-NQ/DMC, LNEC, Lisboa (1996).
- [9] Salta, M.; Fontinha, I. R.,(Corrosão das Estátuas de Bronze do Monumento ao Marquês de Pombal), Relatório N°266/98-DMC, LNEC, Lisboa (1998).
- [10] Selwyn, L. S.; Binnie, N. E.; Poitras, J.; Laver, M. E.; Downham, D. A., *Studies in Conservation*, 41, 205 (1996).
- [11] Graedel, T. E.; Nassau, K.; Franey, J. P.; Davis, M. E., *Corros. Sci.*, 27, 639 (1987).
- [12] Fonseca I., (Corrosão Atmosférica do Cobre) *in* Corrosão Atmosférica – Mapas de Portugal, (M. Elisabete M. Almeida e Mário S. G. Ferreira, ed.), INETI, Lisboa (1998).
- [13] Krätschmer, A.; Wallinder, I. O.; Leygraf, C., *Corros. Sci.*, 44, 425 (2002)
- [14] Holm, K. E.; Jensen, O. B.; Jouttijarvi, A.; Larsen, A., (New conservation methods for outdoor bronze sculptures - Contribution from the National Museum of Denmark and the Danish Technological Institute) *in* Protection and conservation of European cultural Heritage, Research report No 3, EUR 16637 EN, (1996).
- [15] Fiorentino, P.; Marabelli, M.; Matteini, M.; Moles, A., *Studies in Conservation*, 27, 145 (1982).
- [16] Ashurst, J.; Ashurst, N.; Wallis, G.; Toner, D., (Practical Building Conservation: English Heritage technical handbook – Vol. 4: Metals), Jonh & Nicola Ashurst, Gower Technical Press, Hants (1989).

- [17] Strandberg H.; Johansson L. G.; Rosval, J., (Outdoor Bronze Sculptures – A Conservation View on the Examination of the State of Preservation), *in* ICOM Committee for Conservation – Working group B14, Vol.II - Metals, 894 (1996).
- [18] Salta, M., Fontinha, I. R., (Recomendações sobre a conservação de esculturas urbanas de ligas de cobre), Relatório LNEC, Nº 61/2001 - NQ, Lisboa (2001).